Weitere Beiträge

zur chemischen Kenntniss einiger Bestandteile

aus Secale cornutum.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Falkultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hans Leeh

aus Insterburg.

Jena.
Druck von C. Julius Hossfeld.
1894.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0287

Nachstehende Arbeit wurde im landwirtschaftlichen Institut der Universität Jena auf Anregung des Herrn Professor Dr. Reichardt begonnen und nach dessen Ableben unter der Leitung des damaligen ersten Assistenten Herrn Dr. Julius Hertz fortgeführt und beendet.

Ich spreche Herrn Dr. Hertz an dieser Stelle meinen Dank aus für die mir bei meinen Arbeiten bereitwilligst gewährte Unterstützung und Teilnahme.

Einleitung.

Das officinelle Mutterkorn, Secale cornutum, ist der parasitische Pilz Claviceps purpurea in demjenigen Entwicklungsstadium, welches seinen Ruhezustand darstellt. Diese Entwicklungsstufe, das Sclerotium jener Pilzart, welches durch seine eigentümliche phisiologische Wirkung sich und seinen Präparaten eine grosse Bedeutung als Heilmittel verschafft hat, findet sich vorzugsweise in den Aehren des Roggens, kommt jedoch auch an vielen anderen Gramineen und einigen Cyperaceen vor. Das in den Handel gelangende stammt vom Roggen und Weizen, da das Sammeln wohl lediglich beim Ausdreschen des Getreides geschieht, und andere Gramineen dabei nicht in Betracht kommen.

Ein eingehendes Studium der medizinisch wirksamen Bestandteile verdanken wir Dragendorff in Gemeinschaft mit Podwissotzki[1]) und Blumberg[2]). Dragen-

[1]) Arch. experiment. Patholog. 6, 153.

[2]) Dissertation, Dorpat 1878.

dorff äusserte sich über die physiologischen Vorgänge im Mutterkorne folgendermassen:

Der Wassergehalt ist sehr gering, was vielleicht von dem grossen Fettgehalt abhängt. Sclererythrin und Sclerojodin sind Antiseptica, die zur langen Dauer des Mutterkornes beitragen. Nach einigen Monaten nimmt der Fettgehalt ab und es erfolgt eine langsame Oxydation der Substanzen, vorzüglich des Fettes, wodurch Farbenveränderung und Bildung von Fuscosclerotinsäure bedingt ist. Es entstehen eine Reihe fermentativer Vorgänge.

In neuerer Zeit liegt von R. Kobert[1]) eine kritische Uebersicht der chemischen und pharmakologischen Literatur des Mutterkornes vor. Er beschreibt Darstellung und Wirkungsweise von zwei darin enthaltenen Säuren und einem Alkaloïd, welche übrigens von ihm nicht in vollkommen reinem Zustande erhalten wurden: Eryotinsäure, Sphacelinsäure und Cornutin.

Diesen beiden letzteren schreibt Kobert den wesentlichsten, vielleicht einzigen Anteil an der Mutterkornwirkung zu.

Bezüglich der verschiedenen Präparate[2]) kommt Verfasser zu dem Entschluss, dass das Entölen, welches die vorige Pharmakopoë vorgeschrieben hat, unzweckmässig ist, da durch das Ausziehen mit Aether auch

[1]) Arch. f. experim. Patholog. 18, 316—80.

[2]) Pharm. Centralbl. 52, 607—12.

ein Theil der wirksamen Sphacelinsäure und des Cornutins entfernt wird.

Brieger[1]) wies ferner das beim Erwärmen des Mutterkornes mit Alkalilaugen auftretende Trimethylamin als ein Zersetzungsprodukt des Cholins nach.

Nachdem ich nun wohl die wichtigsten Ergebnisse auf diesem Gebiete aus der Literatur kurz zusammengestellt habe, wende ich mich zu der von mir ausgeführten Arbeit.

Die meisten Untersuchungen befassen sich fast stets mit den sogenannten wirksamen Bestandteilen und haben das fette Oel bis jetzt wenig oder gar nicht beachtet. Infolgedessen von meinem leider zu früh verstorbenen Lehrer, Herrn Professor Dr. Reichardt in Jena hierzu angeregt, lenkte ich mein Augenmerk auf dasselbe und unterzog es eingehenden Untersuchungen.

Ueber das fette Oel selbst sind die in der Literatur vorliegenden Arbeiten nur sehr spärlich gesäet.

Nach Herrmann und Ganser[2]) besteht es aus Olein, Palmitin, wenig Buttersäure und Essigsäure, begleitet von Choiesterin. Ludwig[3]) bestätigte das Vorhandensein des letzteren Körpers. Er isolierte aus dem fetten Oele von 3000 gr. Mutterkorn gegen 0,25 Cholesterin. Durch Krystallisation und Behandlung mit Aether und

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chemie 13, 184—185.

[2]) Husemann u. Hilger: Pflanzenstoffe 1882, 297 u. 301.

[3]) Archiv d. Pharm. 137, 36.

Alkohol erhielt er perlglänzende Schuppen, von denen eine Portion schon bei 141° C. schmolz, eine andere erst bei 160° C. Sie reagierten in alkoholischer Lösung neutral, liessen sich nicht mit Kalilauge verseifen und gaben die Cholesterinreactionen.

Alle diese Angaben haben sich bei näherer Prüfung mehr oder weniger als ungenau erwiesen, und habe ich mich bemüht, dieselben nach Möglichkeit richtig zu stellen, bezüglich zu erweitern.

Das für meine Untersuchungen erforderliche Oel wurde im landwirtschaftlichen Laboratorium unter meiner Aufsicht aus frischem Mutterkorn durch Extraktion mit wasserfreiem Aether erhalten. Die quantitative Ausbeute war eine andere, als Dragendorff sie angegeben. Er erhielt 30—33% Fett und 8% Wasser, während der mittlere Prozentsatz in meinem Falle an Fett 23 und Wasser 14,55 betrug. Diese Differenz ist vielleicht den verschiedenen Witterungs- und Bodenverhältnissen zuzuschreiben. Dagegen konnte auch ich eine Fettabnahme konstatieren. Nach einem Zeitraum von ungefähr vier Monaten war der Fettgehalt desselben, an einem kühlen dunklen Orte aufbewahrten Mutterkornes auf 16,16% gesunken.

Verhalten des Oeles.

Das als Ausgangsmaterial dienende Oel war dickflüssig und hatte eine braune Farbe. Es blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und schied erst bei einer Abkühlung unter 0° eine geringe Menge fester Glyceride aus, die aber schon während des Filtrirens bei Zimmertemperatur wieder in Lösung gingen. Vollständig erstarrte es erst bei starker Abkühlung unter 0° und hatte ein specifisches Gewicht von 0,920 bei 18° C. Es löste sich nur wenig in kaltem und erst in viel kochendem Weingeist, aus welchem es die Hauptmenge farblos ausschied, leicht in Aether. Erhitzt verwandelte es sich in sehr sauren Dampf und hinterliess nur wenig Kohle. Bei der Elaïdinprobe wurde es nach etwa 2 bis 3 Stunden fest.

Da, wie bereits erwähnt, die Trennung durch Temperaturerniedrigung nicht gelang, nahm ich zur weiteren Untersuchung des Oeles die Zerlegung desselben durch Verseifung vor. Zu diesem Zwecke wurden 1500 gr. Oel mit 20% Natronlauge verseift, welcher Prozess ziemlich leicht und unter starkem Aufschäumen vor sich ging. Nach dem Erkalten wurde die auf der braunen Mutterlauge schwimmende Seifenschicht abgehoben und zur vollständigen Entfernung des Glycerins in heissem Wasser gelöst, durch Zugabe von Kochsalz abgeschieden und dann getrocknet, zuerst an der

Luft, später bei 50—60° C. Die trockene Seife war hellbraun gefärbt und ziemlich fest.

Da Versuche ergaben, dass die Natronseife nicht unbedeutende Mengen einer Substanz an Aether und Chloroform abgab, wurde sie einer Extraktion mit ersterem unterworfen. Nachdem dieselbe vollendet, wurde die Seife mit Salzsäure zerlegt, das abgeschiedene Säuregemenge mit heissem Wasser gewaschen, aus Alkohol mehrere Male umkrystallisiert und hierauf der Schmelzpunkt bestimmt. Derselbe lag bei 33—34° C. Zur Trennung wurden die nunmehr reinen Fettsäuren mit einem Ueberschuss von Bleioxyd unter Zusatz von Wasser mehrere Stunden digeriert, wodurch ein Gemenge von Bleiseifen und Bleioxyd erhalten wurde, welches nach dem Erkalten eine ganz harte Masse bildete. Durch Auskochen der zerkleinerten Masse mit Aether wurde der grösste Teil der Bleisalze in Lösung gebracht.

Durch diese Behandlungsweise war das Oel zunächst in vier Teile zerlegt, welche einzeln untersucht wurden, nämlich in:

I. Seifenmutterlauge.

II. Aetherextrakt aus der Natronseife.

III. Aetherextrakt aus der Bleiseife.

VI. In Aether unlösliche Bleiseife.

I. Seifenmutterlauge.

Die Seifenmutterlauge, welche durch einen Teil des Farbstoffes braun gefärbt war und in erster Linie das Glycerin enthalten musste, wurde in drei Teile geteilt.

Der Nachweis des Glycerins wurde durch Erhitzen einer kleinen Menge des einen Teiles mit saurem schwefelsaurem Kali geführt. Das Glycerin wurde hierbei in das durch seinen stechenden Geruch charakterisierte Acrolein und Wasser zerlegt.

Da ferner beim Erwärmen der mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzten Mutterlauge Geruch nach flüchtigen Säuren auftrat, wurde dieselbe der Destillation unterworfen.

Das Destillat, welches stark sauer reagierte und buttersäureähnlich roch, wurde mit Barytwasser neutralisiert, möglichst eingedampft und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es krystallisierten wachsglänzende abgeplattete Prismen, aus welchen die Barytmenge bestimmt wurde:

I. 0,260 gr. Barytsalz gaben 0,1145 Ba. = 44,03 Proz

II. 0,181 gr. „ „ 0,0797 Ba. = 44,05 „

III. 0,240 gr. „ „ 0,1057 Ba. = 44,04 „

Berechnet für
$(C^4\ H^7\ O^2)^2\ Ba.$:
Ba. = 44,05 Proz.

Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

I. 0,162 gr. Substanz gaben 0,1760 CO^2 und 0,0079 H^2O.

II. 0,123 „ „ „ 0,1410 CO^2 und 0,0056 H^2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$(C^4\ H^7\ O^2)^2\ Ba.$:
C =	29,63,	31,3 Proz.	30,86 Proz.
H =	4,87,	4,63 „	4,50 „

Da neben der normalen Buttersäure noch die Isobuttersäure in Frage kommt, stellte ich das Calciumsalz dar, welches gesonders charakteristisch ist. Dieses bildete rhombische Blättchen, deren kalt gesättigte Lösung sich beim Erwärmen trübte und bei längerem Stehen Krystallschuppen ausschied. Dieses Verhalten deutete darauf hin, dass das vorliegende Calciumsalz mit dem der normalen Buttersäure und nicht mit demjenigen der Isobuttersäure zu identificieren war. Denn während das isobuttersaure Calcium bei höherer Temperatur leichter löslich ist, als bei niederer, zeigt bekanntlich das Calciumsalz der normalen Säure die Eigentümlichkeit, dass eine kalt gesättigte Lösung beim Erwärmen Krystalle abscheidet.

Das Calciumsalz der normalen Buttersäure $(C^4\ H^7\ O^2)^2Ca + H^2O$ erfordert 7,75 Proz. Wasser.

I. 0,120 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° C. 0,0094 H^2O = 7,83 Proz.

II. 0,192 gr. der lufttrockenen Substanz verloren bei 100° C. 0,0155 H^2O = 8,07 Proz.

Das Calciumsalz der Isobuttersäure $(C^4 H^7 O^2)^2Ca$ + 5 H^2O verlangt 29,60 Proz. Wasser.

Da nach Brieger das Mutterkorn Cholin enthält, so musste dieses auch dem fetten Oele beigemischt sein und war infolge seiner leichten Löslichkeit in Wasser beim Verseifungsprozess in die Mutterlauge übergegangen.

Es gelang mir auch wirklich eine Base nachzuweisen, die ich als Cholin erkannte.

Das Cholin[1]) als Trimethyloxaethylammoniumhydrat aufzufassen, bildet eine farblose, syrupdicke, stark alkalisch reagierende, nicht giftige hygroskopische Masse. Bei anhaltendem Kochen mit koncentrierten Alkalilaugen zersetzt es sich unter Entwickelung von Trimethylamin.

Zum Nachweis wurde ein Teil der freies Natronhydrat enthaltenen Mutterlauge längere Zeit gekocht, wobei die Entwickelung von Trimethylamin begann, welches sich durch seinen Geruch kennzeichnete. Um es näher zu charakterisieren wurde das Destillat in verdünnter Salzsäure aufgefangen und die so erhaltene zalzsaure Lösung zur Darstellung des Platindoppelsalzes

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 140, 306.

verwendet. Das so erhaltene Doppelsalz stimmte in seiner Form und seinem Schmelzpunkt (213—214°) mit dem Trimethylplatinchlorid überein.

Eine Platinbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,143 gr. des über $H^2 S.O^4$ getrockneten Salzes lieferten 0,0530 Pt. = 37,06 Proz.

Berechnet für
$(N [CH^3]^3 HCl)^2 Pt Cl^4$:
Pt. = 36,87 Proz.

Um nun Cholin als solches nachzuweisen, wurde die mit Salzsäure neutralisierte Mutterlauge auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur bis zur Syrupskonsistenz eingedampft, der Rückstand mit heissem absoluten Alkohol ausgezogen und filtriert. Im Filtrat mussten etwaiges salzsaures Cholin und Glycerin gelöst sein, während Kochsalz zurückblieb.

Die so gewonnene alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Sublimatlösung einen krystallinischen Niederschlag, der bei längerem Stehen zugenommen hatte. Dieser Niederschlag wurde abfiltriert, mit Wasser ausgekocht und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Nachdem die vom Schwefelquecksilber befreite Flüssigkeit bei gelinder Temperatur auf ein geringes Volumen eingedunstet war, wurde sie mit Goldchlorid versetzt. Es entstand ein gelber Niederschlag, der abfiltriert, mit wenig kaltem Masser gewaschen und sodann aus heissem umkrystallisiert wurde. Er bildete dünne gelbe

Prismen, deren Schmelzpunkt bei 234—235° lag. Beim Erhitzen schmolzen sie zu einer braunen Flüssigkeit und entwickelten Geruch nach Trimethylamin.

I. 0,201 gr. Substanz (zuerst über $H^2 SO^4$, dann bei 90° getrocknet) gaben 0,0895 gr. Au. = 44,52 Proz.

II. 0,147 gr. gaben unter denselben Verhältnissen 0,0655 Au. = 44,55 Proz.

0,4 gr. Substanz gaben bei der Verbrennung mit Natronkalk 0,0124 gr. N = 3,1 Proz.

Berechnet für

$C^5 H^{14} NO Au Cl^4$:

Au = 44,43 Proz.

N = 3,16 „

Bei der Zerlegung mit Schwefelwasserstoff lieferte dieses Salz ein in Nadeln krystallisierendes zerfliessendes Chlorhydrat, welches in einer Lösung, die etwas freie Salzsäure enthielt, folgende Reactionen gab:

Mit Phosphorwolframsäure weisser Niederschlag.

Mit Phosphormolybdaensäure gelber Niederschlag.

Mit Kaliumquecksilberjodid gelber kryst. Niederschlag.

Mit Jod-Jodkalium brauner Niederschlag.

Dieser Befund stimmt mit dem von Brieger[1]) für die Reaktionen des salzsauren Cholins gemachten Angaben überein.

Die abgeschiedene Base konnte hiernach nichts Anderes als Cholin sein, da nicht nur in der Zusammensetzung, sondern auch im Verhalten Uebereinstimmung stattfindet. Bekanntlich giebt das Cholin ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches, in zerfliessenden Nadeln krystallisierendes Chlorhydrat, ein schwer lösliches, gut krystallisierendes Golddoppelsalz und eine sehr schwer lösliche Verbindung mit Quecksilberchlorid.

Die Quantität, in welcher das Cholin sich im Oele vorfindet, ist keine bedeutende. Bei der Verarbeitung einer Mutterlauge von 1500 gr. Oel wurden ungefähr 3,5 gr. des reinen Golddoppelsalzes erhalten.

Da es jedoch fraglich schien, ob das abgeschiedene Cholin bereits als solches vorhanden war oder erst als Zersetzungsprodukt der im Pflanzenreiche weit verbreiteten Lecithine entstanden ist, versuchte ich den Nachweis des letzteren zu führen.

Das Lecithin nach Diakonow[2]) eine Verbindung des Cholins mit Distearylglycerinphosphorsäure zerfällt beim Kochen mit Säuren oder Basen in Stearinsäure, Cholin und Glycerinphosphorsäure. An Stelle der

---

[1]) Untersuchung über Ptomaïne, I. 37 u. 38.

[2]) Tüb. med.-chem. Unters. 140, 306.

Stearinsäurereste können im Lecithen auch Reste einer jeden anderen Fettsäure treten.

Enthält das Oel Lecithin, so war dasselbe in obiger Weise zerlegt worden, und die Phosphorsäure musste mit dem Cholin in die Mutterlauge übergegangen sein.

Um nun auf Phosphorsäure zu prüfen, dampfte ich einen kleinen Theil der Lauge zur Trockene ein und veraschte ihn. Der Glührückstand wurde mit wenig Wasser aufgenommen, zu der mit Salpetersäure stark angesäuerten filtrierten Flüssigkeit molybdaensaure Ammoniumlösung im Ueberschuss zugesetzt und auf etwa 60—70° erwärmt. Die Lösung blieb klar und farblos. Wäre Phosphorsäure vorhanden, so hätte sich der charakteristische gelbe Niederschlag einstellen müssen.

Hiermit ist der Beweis geliefert, dass das Cholin unabhängig vom Lecithin im Oele und so auch im Mutterkorne vorkommt.

Um Alkaloïde und sonstige wirksame Bestandteile, nach Kobert Cornutin und Sphacelinsäure nachzuweisen, schlug ich dasselbe Verfahren ein, nach welchem dieser Forscher beide Körper aus der Droge erhalten. Meine dahin angestellten chemischen und physiologischen Versuche ergaben keinerlei Resultat.

Einem Hunde von 4550 gr. Körpergewicht wurden an zwei Tagen je 50 gr. des Oeles mittels Schlund-

sonde beigebracht, wobei akute Erscheinungen nicht im geringsten zu bemerken waren. Mithin weise ich Koberts Vermutungen, dass wirksame Bestandteile nach dem Entfettungsverfahren, welches die vorige Pharmakopoë vorgeschrieben hat, dem Mutterkorne entzogen werden, zurück. Höchstwahrscheinlich hat er sich durch Cholin, welches dieselben Reaktionen wie Cornutin giebt täusch,en lassen.

II. Aetherextrakt aus der Natronseife.

Durch anhaltendes Behandeln der gut ausgetrockneten Natronseife mit Aether hinterblieb nach dem Abdestillieren des letzteren ein gelber öliger Rückstand, der nach einiger Zeit von perlmutterglänzenden Krystallen durchsetzt war. Das Ganze löste sich leicht in siedendem Alkohol, aus welchem sich die letzteren in krystallwasserhaltigen Blättchen ausschieden, während die oelige Masse in Lösung blieb. Die durch wiederholtes Umkrystallisieren gereinigte Substanz zeigte in ihren Eigenschaften wesentliche Uebereinstimmung mit den bis jetzt untersuchten Cholesterinen, namentlich aber mit Hesses Phytosterin aus Erbsen[1]) und dem

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 175.

von Reinke und Rodewald[1]) aus Aethalium septicum isolierten Paracholesterin. Sie war ausser in Aether und siedendem Alkohol auch leicht in Chloroform und Schwefelkohlenstoff löslich, dagegen sehr schwer in kaltem Alkohol und unlöslich in Wasser. Eine Spur der Substanz mit einem Tropfen Salpetersäure allmälig bis zur Trockene erwärmt, gab einen gelben Fleck, der auf Zusatz von Ammoniak rot wurde. Mit einem Gemisch von 1 Vol. Ferrichloridlösung und 2 Vol. Salzsäure gelinde erwärmt, färbte sie sich erst rot- dann blauviolett. Die Lösung in Chloroform blieb nach dem Zusatz von concentrierter Schwefelsäure anfangs farblos und wurde dann blaurot. Die Säure war schwach gelb gefärbt und fluorescierte grün. Bei 132,5—133,5 ° schmolz sie zu einer farblosen Flüssigkeit und erstarrte beim Erkalten krystallinisch. Bei weiterem Erhitzen zogen sich ölige Streifen an den Wandungen empor und verbreiteten erstickenden Geruch. Die in Chloroform gelöste Substanz drehte die Ebene des polarisierten Lichtes nach links und glich auch so den anderen Cholesterinen.

Specifische Drehung der Substanz.

Zur Bestimmung der specifischen Drehung wurde ein Jelett-Cornu'scher Halbschattenapparat mit Keil-

[1]) Ann. d. Chem. u. Parm. 207, 229.

kompensation verwandt, dessen Skala für Traubenzucker (α) D = 53,1 geteilt ist, so dass man beim Gebrauch der 200 mm langen Röhre direkt die Prozente anlesen kann. Als Lichtquelle diente eine Petroleumlampe. Das specifische Drehungsvermögen wurde berechnet nach der Formel (α) D $= \frac{53,1 \cdot a}{p.}$, worin a die abgelesene Drehung, p der Prozentgehalt der untersuchten Lösung bedeutet.

Zwei bei Zimmertemperatur beobachtete Drehungen ergaben folgende Resultate:

	I.	II.
Prozentgehalt	0,325	0,490
Beobachtete Drehung	— 0,2	— 0,3
Spec. Drehung	— 32,6	— 32,7

Hesse[1]) fand für Phytosterin aus Erbsen:

$$(\alpha)\ D = -\ 34{,}2^0,$$

für Cholesterin aus Gallensteinen:

$$(\alpha)\ D = -\ 36{,}61^0.$$

Paschkis[2]) fand für Phytosterin aus Colchicumsamen:

$$(\alpha)\ D = -\ 32{,}7^0.$$

Reinke und Rodewald[3]) fanden für Paracholesterin aus Lohblüte:

$$(\alpha)\ D = -\ 28{,}88 \text{ und } -\ 27{,}24^0.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 192, 177.

[2]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 8, 356.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 207, 232.

Zur Bestimmung des Krystallwassers wurde die Substanz, da Versuche ergaben, dass dieselbe beim Trocknen über $H^2 SO^4$ einen Teil desselben verlor, längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur zwischen Fliesspapier liegen gelassen und dann bei 100° getrocknet.

I. 0,232 gr. Substanz verloren 0,0112 H^2O = 4,82 Proz.

II. 0,286 gr. „ „ 0,0135 H^2O = 4,72 „

Berechnet für

$C^{26}H^{44}O + H^2O$:

H^2O = 4,61 Proz.

Zu bemerken ist, dass die bei 100° getrocknete Substanz sehr rasch wieder Feuchtigkeit anzog.

Die Elementaranalyse der wasserfreien Substanz ergab:

0,210 gr. gaben 0,642 CO^2 und 0,231 H^2O.

Gefunden:	Berechnet für $C^{26}H^{44}O$:
C = 83,33 Proz.	83,87 Proz.
H = 12,43 „	11,83 „

Die Substanz stimmte also auch in ihrer elementaren Zusammensetzung mit den bis jetzt bekannten Cholesterinen überein.

Hesse leitet aus dem Umstande, dass sein aus Erbsen gewonnenes Cholesterin ein geringeres Dreh-

ungsvermögen besitzt als das normale, die Verschiedenheit beider Körper ab. Er legt dem normalen Cholesterin als dem nächst niederen Homologen seines Phytosterins, für welches er die Formel $C^{26}H^{44}O$ durch Analyse ermittelte, die Formel $C^{25}H^{42}O$ bei, welche von Berthelot[1]) und später auch von Latschinoff[2]) gebraucht wurde.

Die Unterscheidung des normalen Cholesterins von seinen nächsten Homologen, wenn solche überhaupt existieren, durch Elementaranalyse ist schwer möglich, da die Differenzen in der prozentischen Zusammensetzung innerhalb der Fehlergrenzen liegen würden.

Reinke und Rodewald sind der Ansicht, dass diese Differenzen im Drehungsvermögen beider Körper nicht Grund genug, um die bisher angenommene Isomerie der verschiedenen Cholesterine als widerlegt anzusehen. Sie halten daher auch ihr Paracholesterin für isomer mit dem normalen Cholesterin.

Nach Schulze[3]) werden die isomeren Cholesterine durch die Eigenschaften ihrer Benzoësäureester unterschieden und von einander getrennt. Leider konnte ich hierauf wegen des beschränkten Vorrates an Substanz nicht weiter eingehen.

Nach den Ergebnissen der von mir gemachten

[1]) Gmelin, Handb. d. org. Chemie 4, 2093.

[2]) Berichte der deutsch-chemischen Gesellsch. 10, 82.

[3]) Journal f. pract. Chem. 7, 163.

Untersuchungen glaube ich den gefundenen Körper unzweifelhaft als Phytosterin bezeichnen zur können.

III. Aetherextrakt aus der Bleiseife.

Um die Gruppe der Oelsäurereihe von derjenigen der Fettsäurereihe zu trennen, wurde die Bleiseife so lange mit Aether ausgekocht als überhaupt noch etwas in Lösung ging. Die klare ätherische Lösung, welche sich nach einiger Zeit trübte und einen flockigen Niederschlag ausschied, wurde mit starker Salzsäure versetzt und vom Bleichlorid abgegossen. Die nach dem Abdestillieren des Aethers hinterbleibende Säure war bei gewöhnlicher Temperatur fest und schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol bei 28—29° C.

Da die Resultate von drei genau ausgeführten Elementaranalysen auch nicht annähernd übereinstimmten, war anzunehmen, man habe es hier mit einem Gemisch zweier oder mehrerer Säuren zu thun.

Zur Trennung wurde das Ganze in der dreifachen Menge Alkohol von 95% gelöst und diese Lösung unter 0° abgekühlt. Nach einiger Zeit schied sich ein fester Körper aus, der durch scharfes Abpressen

zwischen Leinwand von der gelben Flüssigkeit getrennt wurde. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol wurden weisse nadelförmige Krystalle erhalten, die bei 33—34° C. schmolzen. In Aether und warmem Alkohol waren sie in jedem Verhältniss, in Wasser unlöslich. An der Luft oxydierten sie sich leicht und nahmen einen ranzigen Geruch an. Die reine über H^2SO^4 im Vacuum getrocknete Säure wurde nun der Elementaranalyse unterworfen.

Es gaben:

I. 0,235 gr. Substanz 0,6742 CO^2 und 0,2685 H^2O.

II. 0,310 gr. „ 0,8857 CO^2 und 0,3458 H^2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C^{22}\ H^{42}\ O^2$:
C =	78,21,	77,90 Proz.	78,1 Proz.
H =	12,68,	12,38 „	12,4 „

Das Baryumsalz wurde durch Fällung aus der weingeistigen Lösung mit essigsauren Baryum dargestellt und aus viel kochendem Weingeist umkrystallisiert. Es bildete kleine warzenförmige Krystalle, aus welchen, nachdem sie über H^2SO^4 getrocknet, die Barytmenge bestimmt wurde.

Es gaben:

I. 0,214 gr. 0,0361 Ba = 16,86 Proz.

II. 0,24 gr. 0,041 Ba = 17,08 „

Berechnet für
$(C^{22}\ H^{41}\ O^2)^2\ Ba$:
Ba = 16,90 Proz.

Schmelzpunkt und Analyse stimmten hinreichend mit der Zusammensetzung der Erucasäure, welche bis jetzt nur im Oele einiger Cruciferen und im Traubenkernoel nachgewiesen ist.

Nach Websky[1]) und Hausknecht[2]) verwandelt sich die Erucasäure, analog der Umwandlung von Oelsäure in Elaïdinsäure, in eine höher schmelzende Modification von gleicher Zusammensetzung, die wohl als eine polymere Säure aufzufassen ist und mit dem Namen Brassidinsäure bezeichnet wird.

Otto[3]) konnte die polymere Säure nicht erhalten. Er hat wahrscheinlich die Einwirkung der salpetrigen Säure nicht lange genug fortgesetzt.

Darstellung der Brassidinsäure.

Eine Säureportion wurde mit verdünnter Salpetersäure bis zum Schmelzen erhitzt und Natriumnitrit

[1]) Journ. f. pract. Chem. 58, 461.
[2]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 143, 54.
[3]) Ann. d. Chemie u. Pharm. 127, 184.

eingetragen. Die auf diese Weise gewonnene Säure krystallisierte aus heissem Alkohol beim Erkalten in glänzenden sternförmig gruppierten Krystallen, schmolz bei 56° C, und stimmte so mit den früher über Brassidinsäure gemachten Angaben überein.

Die von der Erucasäure befreite alcoholische Flüssigkeit hinterliess nach dem Abdestillieren der letzeren ein dickflüssiges von noch anhaftendem Farbstoff gelb gefärbtes Oel, welches mit heissem Wasser gewaschen wurde. Das nunmehr reine Oel war geschmack- und geruchlos, in Alkohol, Chloroform und Aether leicht, in Wasser unlöslich. Mit conc. Schwefelsäure und etwas Rohrzucker behandelt, gab es eine prachtvoll violette Farbe. Durch Einwirkung von salpetriger Säure wurde es in einen festen Körper überführt, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 44° schmolz. Es ist dieses derselbe Schmelzpunkt, wie ihn die aus der reinen Oelsäure dargestellte Elaïdinsäure zeigt.

Eine Reihe fraktioniert gefällter Barytsalze ergaben folgenden Gehalt an Ba:

I. Krystallisation: 0,222 gr. Salz gaben 0,0435 Ba = 19,60 Proz.

II. Krystallisation: 0,151 gr. Salz gaben 0,0295 Ba = 19,54 Proz.

III. Krystallisation: 0,420 gr. Salz gaben 0,0823 Ba = 19,60 Proz.

Oelsaurer Baryt $(C^{18} H^{33} O^2)^2$ Ba verlangt 19,59 Proz. Ba.

Aus diesen Versuchen lässt sich mit Sicherheit schliessen, dass wir es hier nur mit Oelsäure zu thun haben.

VI. In Aether unlösliche Bleiseife.

Die beim Behandeln der Bleiseife mit kochendem Aether hinterbliebenen Rückstände, der grösste Teil war in den Aether übergegangen, wurde ebenfalls mit Salzsäure zerlegt und die freigemachten Fettsäuren aus Alkohol umkrystallisiert. Es waren weisse Krystalle, die in siedendem Alkohol löslich, sich aber beim Erkalten zum Teil wieder abschieden. In Aether waren sie leicht, in Wasser unlöslich. Die weingeistige Lösung, die Lakmus rötete, gab beim Verdunsten Krystalle, die genau bei 54° schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab:

I. 0,1055 gr. Substanz gaben 0,2850 gr. CO^2 und 0,1185 H^2O.

II. 0,2094 gr. Substanz gaben 0,5672 gr. CO^2 und 0,2352 H^2O.

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C^{14}H^{28}O^2$:
C =	73,67,	73,83 Proz.	73,68 Proz.
H =	12,42,	12,46 „	12,27 „

Drei fraktioniert gefällte Barytsalze gaben:

I. Kryst.: 0,172 gr. Salz gaben 0,0398 Ba = 23,14 Proz.

II. „ 0,200 gr. „ „ 0,0463 Ba = 23,15 „

III. „ 0,235 gr. „ „ 0,0544 Ba = 23,15 „

Myristinsaurer Baryt $(C^{14}H^{27}O^2)^2$ Ba verlangt 23,18 Proz. Ba.

Die aus den einzelnen Fraktionen durch Schwefelsäure abgeschiedenen und aus Petroleumäther umkrystallisierten Säuren schmolzen ebenfalls scharf bei 54° C

Das Umkrystallisieren der durch Erhitzen der Barytsalze mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säuren ist nötig, wenn man den Schmelzpunkt scharf beobachten will, indem der durch die Säure abgeschiedenen, aber nicht durch Umkrystallisieren gereinigten Fettsäuren häufig noch unzersetztes Barytsalz beigemengt ist, welches die genaue Ermittelung des Schmelzpunktes beeinträchtigt.

Hieraus ergiebt sich, dass die gefundene Säure Zusammensetzung und Schmelzpunkt der Myristinsäure hat und gleichzeitig ist das Nichtvorhandensein von homologen Säuren nachgewiesen.

Die ungefähre Quantität der Säuren wurde durch Gewichtsdifferenz der gesammten und der festen Fettsäure bestimmt:

Das angewandte Oel wog . . . . . 1500 gr.

Extrakt aus der Natronseife . . . . . 16 gr.

Also waren Fette . . . . . 1484 gr.

Diese (als Neutralfette betrachtet) entsprechen 1441 gr.

Myristinsäure wurde erhalten . . . . . 207 gr.

Mithin Oelsäure und Erukasäure . . . . 1234 gr.

Hieraus berechnet sich der Gehalt des Oeles:

An Oelsäure und Erukasäure 74 Proz.

An Myristinsäure . . . . 14 „

Diese Zahlen geben natürlich nur den ungefähren Wert an, da beim Operieren mit so grossen Mengen Substanzverluste unvermeidlich sind.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, dass wirklich wirksame Bestandteile dem Mutterkorne durch das Entfettungsverfahren nicht entzogen werden, und dass es daher vom chemischen Standpunkte gleichgültig ist, ob das medizinisch zu verwende Mutterkorn entfettet oder nicht entfettet ist. Die bessere Wirkung des nicht entfetteten Mutterkornes glaube ich nur darauf zurückführen zu können, dass dieses, erst vor seiner directen Anwendung zerkleinert, den äusseren Einflüssen mehr zu widerstehen vermag.

Lebenslauf.

Am 23. November 1860 zu Insterburg in Ostpreussen geboren, besuchte ich die Realgymnasien in Insterburg und Wehlau. Im Jahre 1879 verliess ich letztere Anstalt, um mich der Apothekerkunst zu widmen. Nach Ablauf meiner Lehrzeit in der Apotheke zu Marggrabowa bestand ich in Gumbinnen die Gehilfenprüfung und genügte hierauf meiner Militärpflicht als Einjährig-Freiwilliger beim 2. Ostpr. Grenadier-Regiment No. 3. Nach Beendigung der gesetzmässigen Konditionszeit bezog ich im W.-S. 86/87 die Universität Jena, woselbst ich das pharmazeutische Staatsexamen bestand. Nach demselben studierte ich vier Semester Naturwissenschaften und war in den beiden letzten gleichzeitig Assistent am landwirtschaftlichen Institut. Sodann bekleidete ich zwei Semester lang die Stelle eines chemischen Assistenten bei Herrn Geheimrat Dr. Külz in Marburg. Im W.-S. 93/94 setzte ich meine Studien in Erlangen fort.